

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平 11-172239

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 6 月 29 日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成 11 年 (1999) 6 月 29 日

## Technical

(54)【発明の名称】

親水性部材、部材表面の親水化／親水維持方法及び親水性塗料組成物

(51)【国際特許分類第 6 版】

C09K 3/18

A47G 1/00

C03C 17/00

C09D 5/00

5/16

G02B 1/10

5/08

【FI】

C09K 3/18

A47G 1/00 A

C03C 17/00

C09D 5/00 Z

5/16

G02B 5/08 F

1/10 Z

【請求項の数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 172239

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 29 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 29 days

(54) [Title of Invention]

**HYDROPHILIC PART MATERIAL,  
HYDROPHILICIZATION/HYDROPHILIC  
MAINTENANCE METHOD AND HYDROPHILICITY  
PAINT COMPOSITION OF MEMBER SURFACE**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09K 3/18

A47G 1/00

C03C 17/00

C09D 5/00

5/16

G02B 1/10

5/08

【FI】

C09K 3/18

A47G 1/00 A

C03C 17/00

C09D 5/00 Z

5/16

G02B 5/08 F

1/10 Z

[Number of Claims]

29

【出願形態】

FD

【全頁数】

9

## Filing

【審査請求】

有

(21)【出願番号】

特願平9-363031

(22)【出願日】

平成9年(1997)12月12日

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000010087

【氏名又は名称】

東陶機器株式会社

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

小島 茂

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

早川 信

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

29

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Possession

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 3630 31

(22) [Application Date]

1997 (1997) December 12 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000010087

[Name]

TOTO LTD. (DB 69-057-3886 )

[Address]

Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima  
2-1-1

(72) [Inventor]

[Name]

Kojima Shigeru

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku  
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886 )

(72) [Inventor]

[Name]

Hayakawa trust

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku  
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886 )

**Abstract**

(57)【要約】

## 【課題】

室内照明等に含まれる微弱な紫外線照射でも光半導体の光励起による部材表面の親水化/親水維持効果が発揮される部材及び塗料組成物の提供。

## 【解決手段】

基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする親水性部材。

**Claims**

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする親水性部材。

## 【請求項 2】

基材表面に、光半導体と、シリカと、セリアを含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする親水性部材。

## 【請求項 3】

透明基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする防曇性部材。

## 【請求項 4】

透明基材表面に、光半導体と、シリカと、セリアを含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする防曇性部材。

## 【請求項 5】

鏡基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前

(57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

Even with very weak ultraviolet light illumination which is included in interior illumination etc offer of the member and paint composition where hydrophilicization/hydrophilic maintaining effect of member surface is shown with the photoexcitation of photosemiconductor.

## [Means to Solve the Problems]

In substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed, hydrophilic part material where the member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

In substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed, hydrophilic part material where the member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature.

## [Claim 2]

In substrate surface, layer which includes photosemiconductor and silica and the ceria is formed, hydrophilic part material where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature.

## [Claim 3]

In transparent substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed, antifogging member. where member surface the hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature

## [Claim 4]

In transparent substrate surface, layer which includes photosemiconductor and silica and the ceria is formed, antifogging member. where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature

## [Claim 5]

In mirror substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than the photosemiconductor and silica and silica

記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする防曇性部材。

【請求項 6】

鏡基材表面に、光半導体と、シリカと、セリアを含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする防曇性部材。

【請求項 7】

基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化され、水洗により表面付着堆積物が洗い流されるようになることを特徴とする防汚性部材。

【請求項 8】

基材表面に、光半導体と、シリカと、セリアを含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化され、水洗により表面付着堆積物が洗い流されるようになることを特徴とする防汚性部材。

【請求項 9】

基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されて、付着水が一緒に広がって乾燥されやすくなることを特徴とする易乾燥性部材。

【請求項 10】

基材表面に、光半導体と、シリカと、セリアを含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されて、付着水が一緒に広がって乾燥されやすくなることを特徴とする易乾燥性部材。

【請求項 11】

さらに、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上に添加されていることを特徴とする請求項 1~10 に

is formed, antifogging member. where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature

[Claim 6]

In mirror substrate surface, layer which includes photosemiconductor and silica and ceria is formed, antifogging member. where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature

[Claim 7]

In substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed, antifouling property member. where member surface the hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor, reaches point where surface deposition deposit is washed away and by water wash makes feature

[Claim 8]

In substrate surface, layer which includes photosemiconductor and silica and the ceria is formed, antifouling property member. where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor, reaches point where the surface deposition deposit is washed away and by water wash makes feature

[Claim 9]

Divination drying member. where in substrate surface, layer which includes the inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed, the member surface hydrophilicization being done according to photoexcitation of the aforementioned photosemiconductor, deposited water spreading evenly, becomes easy and to be dried makes feature

[Claim 10]

Divination drying member. where in substrate surface, layer which includes the photosemiconductor and silica and ceria is formed, member surface hydrophilicization being done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor, deposited water spreading evenly, becomes easy and to be dried makes feature

[Claim 11]

Furthermore, member. which is stated in Claim 1~10 where silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, potassium, calcium, magnesium, strontium or one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added and makes feature

## 記載の部材

## 【請求項 12】

さらに、シリコン、シリコンの前駆体、シリカの前駆体の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 1~11 に記載の部材。

## 【請求項 13】

さらに、ヒドロキシアルコキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル共重合体、ウレタン、アミノ基含有縮合物等の水溶性樹脂を含有してなる請求項 1~12 に記載の部材。

## 【請求項 14】

さらに、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 1~13 に記載の部材。

## 【請求項 15】

基材表面に酸化チタンからなる光半導体とシリカとセリアを含む層が形成された部材を準備する工程、前記光半導体に可視光と紫外線の双方を発光する室内照明からの光を照射する工程を含む部材表面の親水化/親水維持方法。

## 【請求項 16】

前記室内照明に含有される紫外線の照度は、 $0.01 \text{ mW/cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記室内照明に含有される紫外線の照度は、 $0.001 \text{ mW/cm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

## 【請求項 18】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、シリカ以外の無機酸化物を含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、それに応じて部材表面を親水化/親水維持可能とすることを特徴とする親水性塗料組成物。

compound of those metal is added and makes feature

## [Claim 12]

Furthermore, member, which is stated in Claim 1~11 where one kind or more which is chosen from group of precursor of precursor, silica of silicone, silicone is added and makes feature

## [Claim 13]

Furthermore, containing hydroxy alkoxy cellulose, hydroxyalkyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate copolymer, urethane, amino group-containing condensate or other water soluble resin, member, which it states in the Claim 1~12 which becomes

## [Claim 14]

Furthermore, member, which is stated in Claim 1~13 where one kind or more which is chosen from group of layer oxide, apatite, zeolite, activated carbon, metal oxide gel, metal hydroxide gel, hydroxyapatite, metal phosphate is added and makes feature

## [Claim 15]

In step, aforementioned photosemiconductor which prepares member where the layer which includes photosemiconductor and silica and ceria which consist of titanium dioxide in substrate surface was formed both light emitting of the visible light and ultraviolet light hydrophilicization/hydrophilic maintenance method, of member surface which includes step which irradiates light from interior illumination which is done

## [Claim 16]

illumination of ultraviolet light which is contained in aforementioned interior illumination is  $0.01 \text{ mW/cm}^2$  or less and method, which is stated in Claim 15 which is made feature

## [Claim 17]

illumination of ultraviolet light which is contained in aforementioned interior illumination is  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  or less and method, which is stated in Claim 14 which is made feature

## [Claim 18]

Including inorganic oxide other than photosemiconductor and silica or its precursor and silica, hydrophilicity paint composition, where it becomes, after coating fabric, designates member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing the aforementioned photosemiconductor, in consequence of that and makes feature

## 【請求項 19】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、セリアを含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、それに応じて部材表面を親水化/親水維持可能とすることを特徴とする親水性塗料組成物。

## 【請求項 20】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、シリカ以外の無機酸化物を含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、部材表面を親水化/親水維持可能とすることを特徴とする防曇性塗料組成物。

## 【請求項 21】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、セリアを含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、それに応じて部材表面を親水化/親水維持可能とすることを特徴とする防曇性塗料組成物。

## 【請求項 22】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、シリカ以外の無機酸化物を含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、部材表面を親水化/親水維持可能とし、以て水洗により表面付着堆積物が洗い流されるようになることを特徴とする防汚性塗料組成物。

## 【請求項 23】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、セリアを含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、部材表面を親水化/親水維持可能とし、以て水洗により表面付着堆積物が洗い流されるようになることを特徴とする防汚性塗料組成物。

## 【請求項 24】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、シリカ以外の無機酸化物を含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、部材表面を親水化/親水維持可能とし、以て付着水が一様に広がって乾燥されやすくなることを特徴とする易乾燥性塗料組成物。

## [Claim 19]

Including photosemiconductor and silica or its precursor and ceria, hydrophilicity paint composition. where it becomes, after coating fabric, designates member surface as the hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, in consequence of that and makes feature

## [Claim 20]

Including inorganic oxide other than photosemiconductor and silica or its precursor and silica, antifogging paint composition. where it becomes, after coating fabric, designates the member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, makes feature

## [Claim 21]

Including photosemiconductor and silica or its precursor and ceria, antifogging paint composition. where it becomes, after coating fabric, designates member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, in consequence of that and makes feature

## [Claim 22]

Including inorganic oxide other than photosemiconductor and silica or its precursor and silica, antifouling paint composition. where it becomes, after coating fabric, it designates the member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, reaches point where surface deposition deposit is washed away and through by water wash makes feature

## [Claim 23]

Including photosemiconductor and silica or its precursor and ceria, antifouling paint composition. where it becomes, after coating fabric, it designates member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, reaches the point where surface deposition deposit is washed away and through by water wash makes feature

## [Claim 24]

Including inorganic oxide other than photosemiconductor and silica or its precursor and silica, it becomes, after coating fabric, it designates member surface as the hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photosemiconductor, the divinization drying paint composition. where through deposited water spreads evenly and becomes easy and to be

## 【請求項 25】

光半導体と、シリカ又はその前駆体と、セリアを含んでなり、基材に塗布後に、前記光半導体を光励起させることにより、部材表面を親水化/親水維持可能とし、以て付着水が一様に広がって乾燥されやすくなることを特徴とする易乾燥性塗料組成物。

## 【請求項 26】

さらに、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 18~25 に記載の塗料組成物。

## 【請求項 27】

さらに、シリコン、シリコンの前駆体、シリカの前駆体の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 18~26 に記載の塗料組成物。

## 【請求項 28】

さらに、ヒドロキシアルコキシセルロース、ポリビニルアルコール、ウレタン、アミノ基含有縮合物等の水溶性樹脂を含有してなる請求項 18~27 に記載の塗料組成物。

## 【請求項 29】

さらに、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 18~28 に記載の塗料組成物。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基材の表面を高度の親水性になし、かつ、維持する技術に関する。

より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、板ガラスその他の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。

dried makes feature

## [Claim 25]

Including photoconductor and silica or its precursor and ceria, it becomes, after the coating fabric, it designates member surface as hydrophilicization/hydrophilic sustainable in substrate by photoexcitation doing aforementioned photoconductor, divination drying paint composition, where through deposited water spreads evenly and becomes easy and to be dried makes feature

## [Claim 26]

Furthermore, paint composition, which is stated in Claim 18~25 where silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, potassium, calcium, magnesium, strontium or one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added and makes feature

## [Claim 27]

Furthermore, paint composition, which is stated in Claim 18~26 where one kind or more which is chosen from group of precursor of precursor, silica of silicone, silicone is added and makes feature

## [Claim 28]

Furthermore, containing hydroxy alkoxy cellulose, polyvinyl alcohol, urethane, amino group-containing condensate or other water soluble resin, paint composition, which it states in the Claim 18~27 which becomes

## [Claim 29]

Furthermore, paint composition, which is stated in Claim 18~28 where one kind or more which is chosen from group of layer oxide, apatite, zeolite, activated carbon, metal oxide gel, metal hydroxide gel, hydroxyapatite, metal phosphate is added and makes feature

## [Description of the Invention]

【0001】

## [Technological Field of Invention]

this invention surface of substrate none, and, regards technology which is maintained in high-level hydrophilicity.

Furthermore as for details, as for this invention, it regards haze of substrate and antifogging technology which prevents water drop formation of mirror and the surface of lens, sheet glass other transparent substrate high-level by hydrophilicization doing.

本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化(セルフクリーニング)し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

基材表面が親水化されると、付着水滴が基材表面に一樣に拡がるようになるので、ガラス、レンズ、鏡等の透明性部材の曇りを有効に防止でき、湿分による失透防止、雨天時の視界性確保等に役立つ。

さらに、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シ-ラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せるようになるので便利である。

【0003】

このような事情から特に防曇塗料、外装防汚塗料の分野において、従来から親水性樹脂が提案されている(例えば、実開平 5-68006 号や、「高分子」、44 巻、1995 年 5 月号、p.307)。

また、親水化するための表面処理方法も提案されている(例えば、実開平 3-129357 号)。

【0004】

しかしながら、従来提案されている親水性樹脂は水との接触角に換算して 30~50°程度までしか親水化されず、十分な曇り防止効果が発揮できない。

また無機粘土質からなる汚染物質の付着及び降雨、水洗による清浄性が充分でない。

また従来提案されている親水化するための表面処理方法(エッチング処理、プラズマ処理等)では、一時的に高度に親水化できてもその状態を長期間維持することができない。

【0005】

本発明者は、PCT/JP96/00733 号において、基材表面に光半導体含有層を形成すると、光半導体の光励起に応じて表面が高度に親水化さ

As for this invention, in addition, it prevents fact that surface becomes dirty surface of building and window glass and machine equipment and goods high-level by hydrophilicization doing, or self purification (self-cleaning )does surface and or easily it regards technology which cleaning isdone.

【0002】

【Prior Art】

When substrate surface is done hydrophilicization, because it reaches point where deposited water drop spreads to substrate surface evenly, be able to prevent the haze of glass、 lens、 mirror or other transparency member effectively, it is useful to devitrification prevention and field of view characteristic guaranty etc at time of rainy sky with moisture .

Furthermore, carbon black or other combustion product、 lipid、 sealant eluted component or other hydrophobicity contaminant which is contained in city soot dust、 automobile or other exhaust gas to be difficultto deposit, depositing, you drop simply, due to rainfall and the water wash because る it becomes way, it is convenient.

【0003】

From this kind of situation in field of especially antifogging paint、 outdoor antifouling paint, the hydrophilic resin is proposed from until recently, (for example Japan Unexamined Utility Model Publication 5-68006 number and, "polymer ", Vol.44、 1995 May number, p.307 ).

In addition, also surface treatment method in order hydrophilicization to do is proposed,(for example Japan Unexamined Utility Model Publication 3- 129357 number).

【0004】

But, hydrophilic resin which is proposed until recently converting to the contact angle of water, hydrophilicization is done to only 30 - 50 \*extent, can show satisfactory fog prevention effect.

In addition cleanliness is not satisfactory with deposit or rainfall、 water wash of contaminant which consists of inorganic clay quality.

In addition hydrophilicization which is proposed until recently with surface treatment methodological (etching treatment、 plasma treatment etc) in order to do, hydrophilicization it being possiblehigh-level in transient, long-term maintenance it does state, it is notpossible .

【0005】

As for this inventor, when photosemiconductor containing layer is formed in substrate surface in PCT/JP96/00733 number, surface hydrophilicization is done high-level



れることを発明し、この技術をガラス、レンズ、鏡、外装材、水回り部材等の種々の複合材に適用すれば、これら複合材に優れた防曇、防汚等の機能を付与できることを提案した。

この方法によれば、充分な曇り防止効果が発揮され、疎水性汚染物質及び無機粘土質からなる汚染物質の付着及び降雨、水洗による清浄性が飛躍的に向上する。

また光半導体の光励起に応じて親水化された状態が維持、回復される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、酸化チタン光半導体のみからなる層を、施釉タイル基材やガラス基材等に直接ソル塗布法で塗布し、焼成する場合には、室内照明等に含まれる微弱な紫外線照射では、十分に親水化されない。

そこで、本発明では、室内照明等に含まれる微弱な紫外線照射でも、光半導体のみからなる層と比較して、光半導体の光励起に応じて、より高度に親水化される部材、より具体的には、より曇り防止性に優れた防曇性部材、より汚染物質が付着しにくく、かつ降雨、水洗による清浄性に優れた防汚性部材、より表面の乾燥しやすい部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化される親水性部材、防曇性部材、防汚性部材、易乾燥性部材において、基材表面に、光半導体と、シリカと、シリカ以外の無機酸化物を含む層が形成されており、前記光半導体の光励起に応じて部材表面が親水化されることを特徴とする親水性部材、及び基材に塗布することで上記部材を形成可能とする塗料組成物を提供する。

according to photoexcitation of photosemiconductor, if you invent and glass, lens, mirror, apply this technology to member or other various composite material around external decorative material, water, antifogging, antifouling or other function which is superior in these composite material can be granted proposed.

According to this method, satisfactory fog prevention effect is shown, cleanliness improves rapidly with deposit and rainfall, water wash of contaminant which consists of the hydrophobicity contaminant and inorganic clay quality.

In addition according to photoexcitation of photosemiconductor state which the hydrophilicization is done is maintained and recovers.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, when coating fabric designates layer which consists of only titanium dioxide photosemiconductor, as enameling tile substrate and glass substrate etc directly with sol coating method, calcines, with very weak ultraviolet light illumination which is included in interior illumination etc, hydrophilicization it is not done in satisfactory.

Then, with this invention, even with very weak ultraviolet light illumination which is included in the interior illumination etc, by comparison with layer which consists of only the photosemiconductor, compared to high-level member, which hydrophilicization is done the contaminant is difficult to deposit from antifogging member, which more concretely, from is superior in fog prevention characteristic according to photoexcitation of the photosemiconductor, At same time member which surface is easy to dry is offered makes objective from antifouling property member, which in rainfall, water wash is superior in cleanliness.

[0007]

[Means to Solve the Problems]

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, in substrate surface, layer which includes inorganic oxide other than photosemiconductor and silica and silica is formed member surface hydrophilic part material which hydrophilicization is done, in antifogging member, antifouling property member, divination drying member according to the photoexcitation of photosemiconductor, hydrophilic part material where member surface hydrophilicization is done according to photoexcitation of aforementioned photosemiconductor and makes feature, And paint composition which designates above-mentioned member as formable by fact that coating fabric it does is offered to substrate.

本発明の好ましい態様においては、シリカ以外の無機酸化物はセリアとする。

本発明の好ましい態様においては、親水化の程度は、防曇性用途のうちの水蒸気に起因する曇りの防止では水との接触角に換算して  $10^\circ$  以下、より好ましくは  $5^\circ$  以下;防曇性用途のうちの水滴付着による視界喪失の防止では水との接触角に換算して  $30^\circ$  以下、より好ましくは  $20^\circ$  以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの疎水性物質による汚れ(自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック、大気中に浮遊する燃焼生成物、シラント溶出成分等)に対しては水との接触角に換算して  $50^\circ$  以下、より好ましくは  $30^\circ$  以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの疎水基及び親水基の双方を含む物質による汚れ(石鹼カス、カルボン酸系油脂、カルボン酸エステル系油脂等)に対しては水との接触角に換算して  $30^\circ$  以下、より好ましくは  $20^\circ$  以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの親水性物質による汚れ(粘土等)に対しては水との接触角に換算して  $20^\circ$  以下、より好ましくは  $5^\circ$  以下にする。

【0008】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の構成要素について説明する。

ここでいう光半導体とは、価電子帯中の電子の励起によって正孔或いは伝導電子を生成し、それによりおそくは表面に局所的量論欠陥を生じ、平衡量以上の化学吸着水及び物理吸着水を吸着させる作用により、基材表面を親水化できるものをさす。

具体的物質としては、アナタ-ゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムの群から選ばれる1種又は2種以上等が使用できる。

【0009】

本発明に利用できるシリカ以外の無機酸化物としては、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテ

inorganic oxide other than silica makes ceria regarding embodiment where this invention is desirable.

Regarding embodiment where this invention is desirable, as for extent of hydrophilicization, By prevention of haze which originates in water vapor among the antifogging application converting to contact angle of water, by prevention of field of view loss converting to contact angle of water with water drop deposit among  $10^\circ$  deg or less, more preferably  $5^\circ$  deg or less; antifogging application, with  $30^\circ$  deg or less, more preferably  $20^\circ$  deg or less; rainfall and water wash it becomes dirty with hydrophobic substance among antifouling property (cleanliness) application, converting to contact angle of water vis-a-vis (combustion product, sealant eluted component etc which floats in carbon black, atmosphere which is contained in the automobile or other exhaust gas), with  $50^\circ$  deg or less, more preferably  $30^\circ$  deg or less; rainfall and water wash it becomes dirty with hydrophobic group among antifouling property (cleanliness) application and the substance which includes both parties of hydrophilic group converting to contact angle of water vis-a-vis (soap deposit, carboxylic acid type lipid, carboxylic acid ester type lipid etc), with  $30^\circ$  deg or less, more preferably  $20^\circ$  deg or less; rainfall and water wash it becomes dirty with hydrophilic substance among antifouling property (cleanliness) application and converting to the contact angle of water vis-a-vis (clay etc), it makes  $20^\circ$  deg or less, more preferably  $5^\circ$  deg or less.

【0008】

【Embodiment of the Invention】

Next, you explain concerning constituent of this invention.

photoconductor referred to here, positive hole or conducted electron is formed with the excitation of electron in valence electron band, perhaps localized quantitative theory defect is caused in surface with that, chemically adsorbed water and physically adsorbed water above equilibrium amount with action which adsorbs, to those which hydrophilicization it is possible substrate surface point.

As concrete substance, you can use one, two or more kinds etc which is chosen from group of anatase titanium dioxide, brookite type titanium dioxide, rutile form titanium dioxide, tin oxide, zinc oxide, dibismuth trioxide, tungsten trioxide, iron (II) oxide, strontium titanate.

【0009】

You can list one, two or more kinds etc which is chosen from group of ceria, zirconia, alumina, amorphous titanium dioxide, tin oxide, magnesia, calcia, yttria, manganese oxide, chromia, vanadium oxide, copper oxide, cobalt oxide, nickel oxide, ruthenium oxide, hafnia, strontium

ニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀の群から選ばれる１種又は２種以上等が挙げられる。

【0010】

本発明においては、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる１種以上が添加してもよい。

銀、銅、亜鉛又はそれら金属の化合物の群から選ばれる１種以上を添加することで、抗菌性を付与することができる。

パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、コバルト、鉄、ニッケル又はそれら金属の化合物の群から選ばれる１種以上を添加することで、光半導体の光励起による酸化還元触媒性能を向上させることができる。

ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる１種以上を添加することで、光半導体の光励起に応じた親水化性能を向上させることができる。

【0011】

本発明においては、シリコン、シリコンの前駆体、シリカの前駆体、ヒドロキシアロコキシセルロース、ヒドロキシアロキセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル共重合体、ウレタン、アミノ基含有縮合物等の水溶性樹脂を含有させてもよい。

これら物質を添加することにより、室温程度の温度でも十分に固着性に優れた親水性部材を提供できるようになる。

ここでシリコン前駆体としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、イソプロピルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、γ-グリシ

oxide, silver oxide as inorganic oxide other than silica which can be utilized in this invention.

【0010】

Regarding to this invention, silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラ jp8 ウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or the one kind or more which is chosen from group of compound of those metal may add.

silver, copper, zinc or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, antimicrobial can be granted.

palladium, platinum, rhodium, プラ jp8 ウム, ruthenium, gold, cobalt, iron, nickel or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, oxidation and reduction catalyst performance it can improve with photoexcitation of photosemiconductor.

sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, hydrophilicization performance which responds to the photoexcitation of photosemiconductor it can improve.

【0011】

Regarding to this invention, it is possible to contain precursor, hydroxy alkoxy cellulose, hydroxyalkyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate copolymer, urethane, amino group-containing condensate or other water soluble resin of the precursor, silica of silicone, silicone.

It reaches point where hydrophilic part material which even in temperature of room temperature extent in satisfactory is superior in adhering behavior by adding these substance, can be offered.

Here as silicone precursor, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, methyl tripropoxy silane, ethyl tripropoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, isopropyl trimethoxysilane, isopropyl triethoxysilane, isopropyl tripropoxy silane, methyl To rib ibis silane, ethyl To rib ibis silane, n-propyl butoxy silane, isopropyl butoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tripropoxy silane and phenyl tributoxy silane, the;ga-glycidoxypentyl trimethoxysilane, the;ga-glycidoxypentyl triethoxysilane, the;ga-glycidoxypentyl tripropoxy silane, the;ga-methacryloxy pentyl trimethoxysilane, the;ga

ドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のシラン誘導体、その(部分)加水分解物、加水分解・縮合物の群から選ばれる1種以上等が好適に利用できる。

シリコンとしては、上記シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解、脱水縮合させたものを利用できる。

シリカの前駆体としては、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケート等のアルキルシリケート等が好適に利用できる。

#### [0012]

本発明においては、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる1種以上を添加してもよい。

そうすることで、メチルメルカプタン、アンモニア、アルデヒド類等の悪臭やエチレン等の青果の鮮度喪失物質や NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 等の有害気体等の分解反応において、本発明の部材表面への吸着性が増加し、光半導体の酸化還元触媒機能による上記物質の分解が一層促進される。

#### [0013]

本発明に使用できる基材としては、防曇用途においては、ガラス、透明プラスチック、レンズ、プリズム、鏡等の透明性の基材である。

より具体的には、浴室用又は洗面所用鏡、車両用バックミラー、歯科用歯鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視

-methacryloxy propyl triethoxysilane、the;ga-methacryloxy propyl tri propoxy silane、The;be-(3 and 4-epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane、;be-(3 and 4-epoxy cyclohexyl) ethyl triethoxysilane、;ga-aminopropyl trimethoxysilane、the;ga-aminopropyl triethoxysilane、the;ga-mercapto propyl trimethoxysilane、the;ga-mercapto propyl triethoxysilane、trifluoropropyl trimethoxysilane、trifluoropropyl triethoxysilane、phenylmethyl diethoxy it can utilize silane、dimethyl dimethoxy silane、the dimethyl diethoxy silane、diethyl diethoxy silane、phenylmethyl dimethoxy silane、biphenyl dimethoxy silane and one kind or more etc which is chosen from group of (portion) hydrolysate、hydrolysis \* condensate of the diphenyl diethoxy silane or other silane derivative、ideally.

As silicone, those which precursor of above-mentioned silicone the according to need hydrolysis、dehydration condensation are done can be utilized.

As precursor of silica, it can utilize tetraethoxysilane、tetraisopropoxysilane、tetra n-propoxy silane and the tetrabutoxy silane、tetramethoxy silane、dimethoxy diethoxy silane or other tetraalkoxysilane; methyl silicate、ethyl silicate、propyl silicate、butyl silicate or other alkyl silicate etc ideally.

#### [0012]

Regarding to this invention, it is possible to add one kind or more which is chosen from group of layer oxide、apatite、zeolite、activated carbon、metal oxide gel、metal hydroxide gel、hydroxyapatite、metal phosphate.

So, by fact that it does, adsorptivity to member surface of this invention increases in freshness loss substance and NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> or other toxic gas or other hydrolysis reaction of methyl mercaptan、ammonia、aldehydes or other bad odor and the ethylene or other blue fruit, disassembly of above-mentioned substance is more promoted with oxidation and reduction catalytic function of photoconductor.

#### [0013]

It is a substrate of glass、transparent plastic、lens、prism、mirror or other transparency regarding antifogging application as the substrate which can be used for this invention.

More concrete, for bathroom or back mirror、dental tooth mirror for bathroom mirror、vehicle, mirror like road face; window glass; automobile、railroad vehicle、airplane、

鏡レンズ、照明用レンズ、半導体製造用レンズのようなレンズ、プリズム、建物や監視塔の窓ガラス、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の窓ガラス、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノモビル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の風防ガラス、防護用又はスポーツ用ゴーグル又はマスク（潜水用マスクを含む）のシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、計測機器のカバガラス、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0014】

本発明に使用できる基材としては、降雨による自己浄化が期待できる屋外用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。

より具体的には、外壁や屋根のような建物外装、窓枠、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、窓ガラス、看板、交通標識、防音壁、ビニルハウス、碍子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、温室、外壁材、壁間や硝子間のシール、ガドレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、車両用ランプ保護カバー、防塵カバー及び塗装、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0015】

本発明に使用できる基材としては、水洗による清浄化が期待できる用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。

より具体的には、上記屋外用途部材が含まれることは勿論、その他に、建物の内装材、窓ガラス、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、台所用品、食器、食器乾燥器、流し、調理レン

ship、diving boat of lens; prism; building and supervisory column like the lens for lens、semiconductor manufacture of eyeglass lens、optical lens、camera lens、microscope lens、illumination、gondola of snowmobile、rope way and the gondola of amusement park、window glass; automobile、railroad vehicle、airplane、ship、diving boat of vehicle like the aerospace、gondola of snowmobile、snowmobile、motorcycle、rope way and gondola of amusement park、For windshield; protection of vehicle like aerospace or it is a goggles for the sports or a cover glass、of glass; measurement equipment of shield; frozen food display case of the shield; helmet of mask (mask for diving is included.) and in those goods a adherable film、emblem etc.

【0014】

for example metal、ceramic、glass、plastic、wood、they are those combinations of stone and cement、concrete、fiber、cloth、paper、and those painted article etc of those laminate、regarding outdoors application which can expect self purification with rainfall as substrate which can be used for this invention.

More concrete、outdoor of passenger vehicle like building outdoor; window frame; automobile、railroad vehicle、airplane、ship、bicycle、motorcycle like exterior wall and roof and cover、tent material、deflector、storm door、net door for coating; window glass; signboard、traffic sign、soundproof wall、vinyl house、insulator、passenger vehicle、sealer、guard rail、veranda、automatic vending machine、air conditioner exterior machine、outdoors bench、various display equipment、shutter、fee places between cover、solar heat water heater or other heat collection skillful cover、streetlamp、pavement for solar battery、stone \* tile、bridge and greenhouse、exterior wall material、wall for outdoors illumination、artificial Taki \* artificial fountain and between glass、It is a outdoor and a coating、structural component、of coating、advertising tower of lamp protective cover、dustproofing cover and coating、machine equipment and goods for fee box、roof trough、vehicle and in those goods a adherable film、emblem etc.

【0015】

for example metal、ceramic、glass、plastic、wood、they are those combinations of stone and cement、concrete、fiber、cloth、paper、and those painted article etc of those laminate、regarding application which can expect cleaning with water wash as substrate which can be used for the this invention.

Of course、in addition、interior finishing、window glass、housing、toilet、bath、bathroom counter、lighting fixture、kitchen goods、cookware、cookware dryer、of building it lets flow fact that more concretely、

ジ、キッチンフード、換気扇、窓レール、窓枠、トンネル内壁、トンネル内照明、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0016】

本発明に使用できる基材としては、乾燥促進が期待できる用途においては、例えば、窓サッシ、熱交換器用放熱フィン、舗道、浴室用洗面所用鏡、ビニルハウス天井、洗面化粧台、自動車ボディ及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0017】

本発明に使用できる基材は上記以外にも着雪防止、気泡付着防止、生体親和性向上等に利用できる。

着雪防止性は特に表面粗さ  $1\mu\text{m}$  以下の表面層を設けると顕著に優れた特性が得られ、例えば、雪国用屋根材、アンテナ、送電線及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等を含む基材に適用可能である。

【0018】

光半導体の光励起は、光半導体結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー(すなわち短い波長)を有する光を光半導体に照射して行う。

より具体的には、光半導体がアナターゼ型酸化チタンの場合には波長  $387\text{nm}$  以下、ルチル酸化チタンの場合には波長  $413\text{nm}$  以下、酸化錫の場合には波長  $344\text{nm}$  以下、酸化亜鉛の場合には波長  $387\text{nm}$  以下の光を含有する光線を照射する。

上記光半導体の場合は、紫外線光源により光励起されるので、光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽光や、それらの光源を低損失のファイバーで誘導した光源等を利用できる。

複合材表面の親水化に必要な、光半導体を光励起するために必要な光の照度は、 $0.0001\text{mW}/\text{cm}^2$  以上、好ましくは  $0.001\text{mW}/\text{cm}^2$  以上、より好ましくは  $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$  以上である。

【0019】

above-mentioned outdoors application member is included, it is a illumination、inside cooking range、kitchen food、ventilation fan、window rail、window frame、tunnel inside wall、tunnel and in those goods a adherable film、emblem etc.

【0016】

heat radiating fin、pavement for for example window sash、heat exchanger、it is a bathroom mirror、vinyl house ceiling、bathroom sink、automobile body for bathroom and inthose goods a adherable film、emblem etc regarding application which can expect dryingpromotion as substrate which can be used for this invention.

【0017】

In addition to description above it can utilize substrate which can beused for this invention in prevention of snow adhesion、gas bubble deposition prevention、bioaffinity improvement etc.

It is a applicable in substrate where as for prevention of snow adhesion characteristic when the surface layer of especially surface roughness  $1\mu\text{m}$  or less is provided、characteristic which issuperior remarkably is acquired、includes roofing material、antenna、transmission line for for example snow country and adherable film、emblem etc in those goods.

【0018】

Irradiating light which possesses large energy (Namely short wavelength ) in comparisonwith conducted electron band of photosemiconductor crystal and energy gap between valence electron band to photosemiconductor、it does photoexcitation of photosemiconductor.

More concretely、when photosemiconductor is anatase titanium dioxide、when it is a wavelength  $387\text{nm}$  or less、rutile titanium dioxide、whenit is a wavelength  $413\text{nm}$  or less、tin oxide、when it is a wavelength  $344\text{nm}$  or less、zinc oxide、light beam which contains lightof wavelength  $387\text{nm}$  or less is irradiated.

In case of above-mentioned photosemiconductor、because photoexcitation it is done by ultraviolet light source , interior illumination、sunlight like fluorescent lamp、tungsten lamp、metal halide lamp、mercury lamp as light source、and light source etcwhich induced those light source with fiber of low loss can be utilized.

It is necessary for hydrophilicization of composite material surface、illumination of lightwhich is necessary in order photoexcitation to do photosemiconductor、above preferably  $0.001\text{mW}/\text{cm}^2$  and above more preferably  $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$  is  $0.0001\text{mW}/\text{cm}^2$  or more.

【0019】

特に酸化チタンからなる光半導体とシリカとセリアを含む層が形成された部材においては、室内照明に含有される紫外線の照度は  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  以下程度でも部材表面の親水化/親水維持には充分である。

従って、光半導体とシリカとセリアを含む層が形成された部材を居住空間で利用する場合には、前記光半導体に可視光と紫外線の双方を発光する室内照明からの光を照射する一般照明が利用できる。

#### 【0020】

本発明に係る塗料組成物中のシリカは、シリカ微粒子でもシリカ被膜前駆体でもよい。

シリカ微粒子は、光触媒粒子を効率よく部材表面に固定化するものと考えられる。

本発明の好ましい態様によれば、シリカ微粒子の平均粒径は  $1 \sim 100 \text{ nm}$  が好ましく、より好ましくは  $5 \sim 50 \text{ nm}$  であり、最も好ましくは  $8 \sim 20 \text{ nm}$  である。

シリカ微粒子の平均粒径は例えば動的レーザー散乱法によって求めることができる。

#### 【0021】

本発明に係るコーティング組成物はシリカ被膜を形成可能なシリカ被膜前駆体の好ましい例としては、平均組成式  $\text{SiX}_q\text{O}_{(4-q)/2}$  (式中、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、q は  $0 < q < 4$ )

#### 【0022】

また、シリカ被膜を形成可能なシリカ被膜前駆体の別の好ましい例としては、一般式  $\text{SiX}_4$  (式中、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子である) で表される 4 官能加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

#### 【0023】

上記 4 官能加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン、シラノール、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等が挙げられる。

また、上記シリケートの好ましい具体例としては、上記 4 官能加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物及び脱水縮重合物などが挙げられる。

Especially illumination of ultraviolet light which is contained in interior illumination regarding member where layer which includes photosemiconductor and the silica and ceria which consist of titanium dioxide was formed, even with extent of  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  or less is satisfactory in hydrophilicization/hydrophilic maintenance of member surface.

Therefore, when member where layer which includes photosemiconductor and silica and ceria was formed is utilized with living space, the both light emitting of visible light and ultraviolet light it can utilize general illumination which irradiates light from interior illumination which is done in the aforementioned photosemiconductor.

#### 【0020】

silica in paint composition which relates to this invention with silica fine particle and is good with silica coating leader body.

silica fine particle is thought thing which fixes photocatalyst particle efficiently in member surface.

According to embodiment where this invention is desirable, average particle diameter of the silica fine particle  $1 \sim 100 \text{ nm}$  is desirable, with more preferably  $5 \sim 50 \text{ nm}$ , it is a most preferably  $8 \sim 20 \text{ nm}$ .

It seeks average particle diameter of silica fine particle with for example dynamic laser scattering method, it is possible.

#### 【0021】

As for coating composition which relates to this invention average composition formula  $\text{SiX}_q\text{O}_{(4-q)/2}$  you can list silicate which is displayed with (In Formula, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for the q it is a quantity which it is satisfied  $0 < q < 4$ )

#### 【0022】

In addition, you can list quaternary hydrolyzable silane derivative which is displayed with General Formula  $\text{SiX}_4$  (In Formula, X is alkoxy group, or halogen atom.) silica coating as another desirable example of moldable silica coating leader body.

#### 【0023】

You can list tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetrabutoxy silane, diethoxy dimethoxy silane and silanol, tetrachlorosilane, tetrabromo silane etc as embodiment where the above-mentioned quaternary hydrolyzable silane derivative is desirable.

In addition, you can list partially hydrolyzed product and dehydration condensation polymer etc of the above-mentioned quaternary hydrolyzable silane derivative as embodiment where above-mentioned silicate is desirable.

【0024】

本発明による塗料組成物に含まれる上記前駆体の添加量は適宜決定されてよいが、例えば光触媒粒子 1 重量部に対して、シリカ換算重量で 10 重量部以下が好ましく、より好ましくは 5 重量部以下であり、最も好ましくは 1 重量部以下である。

また、0.05 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.1 重量部以上であり最も好ましくは 0.2 重量部以上である。

【0025】

本発明による組成物に含まれる溶媒は、上記光触媒粒子及び上記前駆体を安定に分散させ、最終的に親水化表面が得られる限り限定されないが、例えば、水若しくは有機溶媒またはそれらの混合溶媒がその例として挙げられる。

特に水若しくはアルコール又はそれらの混合溶媒が好ましい。

【0026】

本発明の溶媒にアルコールを用いる場合、例えば、メタノール。

エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、イソブタノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、ペンタノール、エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が好適に利用できる。

【0027】

本発明による組成物における溶媒の量は、上記した光触媒粒子及び前駆体のシリカ換算重量の合計(以下、「固形分濃度」ということがある)量の濃度を組成物中で 0.01~5 重量%以下の範囲に置くのが好ましい。

ここで、固形分濃度は、簡便には、組成物を 400~500 deg C の温度で、3 時間加熱し、液体成分を蒸発させかつシリコン中のオルガノ基を酸化させた後に残る固形成分の重量を組成物の

【0024】

addition quantity of above-mentioned precursor which is included in paint composition with this invention appropriately may be decided, but 10 parts by weight or less are desirable with calculation as silica weight vis-a-vis for example photocatalyst particle 1 part by weight, with more preferably 5 parts by weight or less, it is a most preferably 1 part by weight or less.

In addition, 0.05 parts by weight or more are desirable, it is a most preferably 0.2 part by weight or more above more preferably 0.1 weight section.

【0025】

If as for solvent which is included in composition with this invention, dispersing above-mentioned photocatalyst particle and above-mentioned precursor to stability, finally hydrophilicization surface is acquired it is not limited. for example water or organic solvent or those mixed solvent it is listed as the example.

Especially water or alcohol or those mixed solvent are desirable.

【0026】

When alcohol is used for solvent of this invention, for example methanol.

ethanol, n- propanol, isopropanol, t-butanol, isobutanol, n- butanol, 2- methyl propanol, pentanol, ethyleneglycol, mono acetone alcohol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, 4- hydroxy-4- methyl -2- pentanone, dipropylene Glico - Lu, propylene glycol, tripropylene Glico - it can utilize Lu and 1-ethoxy -2- propanol, 1- butoxy -2- propanol, 1- propoxy -2- propanol, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monoethyl ether, tripropylene Glico - Lu monomethyl ether etcideally.

【0027】

As for quantity of solvent in composition with this invention, the concentration of total (Below, "solid component concentration" with you say, is.) quantity of calculation as silica weight of photocatalyst particle and precursor which were inscribed it is desirable to place in range of 0.01 - 5 weight % or less in composition.

Here, composition with temperature of 400 - 500 deg C, 3 hours it heats solid component concentration, to simplicity, liquid component evaporating, and it displays organo basis in silicone as percent of those which divide the weight of solid



重量で除したものの百分率として表すことができる。

固形分濃度が 5 重量%を超えると、組成物が適用された表面が白濁した外観を有し又は干渉縞を有してしまうので、ペイント用途ならばよいが、透明薄膜を形成する必要のある用途には好ましくない。

より好ましい上限値は 1 重量%である。

また、固形分濃度が 0.01 重量%未満であると、十分な親水性表面を効率良く形成することができなくなるおそれがある。

より好ましい下限値は 0.05 重量%であり、最も好ましくは 0.1 重量%である。

【0028】

本発明による組成物は、上記の外に任意の成分を含むことができる。

本発明の好ましい態様によれば、本発明による組成物は、屈折率 2 以下である物質を含むことができる。

屈折率 2 以下の物質の添加によって、適用された表面において可視光の反射を有効に防止できるとの利点が得られる。

本発明による組成物に添加が可能な屈折率 2 以下の物質としては、シリカ(屈折率 1.5)、酸化錫(同 1.9)、炭酸カルシウム(同 1.6)、水酸化カルシウム(同 1.6)、炭酸マグネシウム(同 1.5)、炭酸ストロンチウム(同 1.5)、ドロマイト(同 1.7)、フッ化カルシウム(同 1.4)、フッ化マグネシウム(同 1.4)、アルミナ(同 1.6)、ケイ砂(同 1.6)、ゼオライト(同 1.5)、モンモリロナイト(同 1.5)、カオリン(同 1.6)、セリサイト(同 1.6)、酸化第二鉄(同 1.8)、酸化イットリウム(同 1.9)等が挙げられる。

【0029】

本発明の好ましい態様によれば、本発明による組成物は、界面活性剤をさらに含むことができる。

界面活性剤は、光触媒粒子 1 重量部に対して、10 重量部未満、より好ましくは、0.1~2 重量部程度添加されるのが好ましい。

本発明による組成物に添加が可能な界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸カリセッケン、脂肪酸

component which remains after oxidation with weight of the composition it is possible .

When solid component concentration exceeds 5 weight%, surface where composition is applied to have external appearance which clouding is done because or it possesses the interference fringe, it should have been a paint application, but it is not desirable in the application where it is necessary to form transparent thin film.

A more desirable upper limit is 1 weight%.

In addition, when solid component concentration is under 0.01 weight%, sufficient hydrophilic surface efficiently is formed is a possibility of becoming impossible .

A more desirable lower limit with 0.05 weight% , is most preferably 0.1 weight%.

【0028】

With this invention composition includes component of option outside description above, it is possible .

According to embodiment where this invention is desirable, composition includes substance which is a index of refraction 2 or less with this invention , it is possible.

When with addition of substance of index of refraction 2 or less, reflection of visible light can be prevented effectively in surface which is applied, benefit is acquired.

silica (index of refraction 1.5 ), tin oxide (Same 1. 9), calcium carbonate (Same 1. 6), calcium hydroxide (Same 1. 6), magnesium carbonate (Same 1. 5), strontium carbonate (Same 1. 5), dolomite (Same 1. 7), calcium fluoride (Same 1. 4), magnesium fluoride (Same 1. 4), alumina (Same 1. 6), silica sand (Same 1. 6), zeolite (Same 1. 5), montmorillonite (DANA 71.3.1a.2 ) (Same 1. 5), kaolin (Same 1. 6), sericite (DANA 71.2.2a.1 ) (Same 1. 6), iron (II ) oxide (Same 1. 8), you can list yttrium oxide (Same 1. 9) etc as the substance of index of refraction 2 or less whose with this invention addition is possible in the composition.

【0029】

According to embodiment where this invention is desirable, composition furthermore includes detergent with this invention , it is possible .

As for detergent, under 10 parts by weight, more preferably, 0.1~2 parts by weight extent it is desirable vis-a-vis photocatalyst particle 1 part by weight, to be added.

As example of detergent whose with this invention addition is possible in composition, sulfonic acid polyoxyethylene alkyl phenyl ether ammonium salt, sulfonic acid polyoxyethylene alkyl phenyl ether sodium salt, aliphatic acid potassium soap, fatty acid sodium salt soap, sodium dioctyl

ナトリウムセッケン、ジオクテルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソダ塩、アルキルエーテルサルフェートソダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソダ塩、アルキルサルフェート TEA 塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート TEA 塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホ FA エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤;

ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクテシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラト、ポリオキシエチレンステアラト、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエト、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、ソルビタンラウラト、ソルビタンステアラト、ソルビタンパルミテト、ソルビタンセスキオレエト、ソルビタンオレエト、ポリオキシエチレンソルビタンステアラト、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテト、ポリオキシエチレンソルビタンオレエト、グリセロールステアラト、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキルアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアラト等のノニオン性界面活性剤;

ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤;オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルア

sulfosuccinate, alkyl sulfate, alkyl ether sulfate, alkyl sulfate sodium salt, alkyl ether sulfate sodium salt, polyoxyethylene alkyl ether sulfate, polyoxyethylene alkyl ether sulfate sodium salt, alkyl sulfate TEA salt, polyoxyethylene alkyl ether sulfate TEA salt, 2-ethylhexyl sodium alkyl sulfonate ester salt, acyl methyl taurine acid sodium and lauroyl methyl taurine acidsodium, sodium dodecyl benzene sulfonate, sulfosuccinic acid lauryl disodium, polyoxyethylene sulfosuccinic acid lauryl disodium, polycarboxylic acid, oleoyl sarcosine, amide ether sulfate, lauroyl sarcosinate, sulfo FA ester sodium salt or other anionic surfactant;

polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene tridecyl ether, polyoxyethylene acetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene alkylphenol ether, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene ー reverse side -jp7, polyoxyethylene stearate, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene oleate, sorbitan alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan alkyl ester, polyether modified silico - ン and polyester modified silicone, sorbitan ー reverse side -jp7, sorbitan stearate, sorbitan palmitate, sorbitan sesquioleate, sorbitan oleate, polyoxyethylene sorbitan ー reverse side -jp7, polyoxyethylene sorbitan stearate, polyoxyethylene sorbitan palmitate, polyoxyethylene sorbitan oleate, glycerol stearate, polyglycerine fatty acid ester, alkyl alkylolamide, lauric acid diethanol amide and oleic acid diethanol amide, oxyethylene group dodecyl amine, polyoxyethylene dodecyl amine, polyoxyethylene alkyl amine, polyoxyethylene octadecyl amine, polyoxyethylene alkyl propylene diamine, polyoxyethylene oxypropylene block polymer, polyoxyethylene stearate or other nonionic surfactant;

You can list dimethyl alkyl betaine, alkyl glycine, amide betaine, imidazoline or other amphoteric surfactant; octadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride, alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride, tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride, dioleoyl dimethyl ammonium

ンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシ-2-アルキルイミダゾリン 4 級塩、アルキルイソキノリニウムブロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン 4 級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

## 【0030】

本発明の好ましい態様においては、本発明による組成物は酸を含むことができる。

この酸の添加によって、本発明による組成物が適用された表面の極性が増加し、暗所における親水維持性がより良好になる。

本発明による組成物に添加が可能な酸の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、プロピオン酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、クエン酸、乳酸、酪酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、フェノール等が挙げられる。

## 【0031】

本発明の好ましい態様においては、本発明による組成物はシランの加水分解触媒を含むことができる。

この触媒の存在によって、後記する本発明による組成物の適用方法において、上記した前駆体としてのシラン化合物の加水分解が促進される。

好ましい触媒の例としては、pH2~5 の硝酸、硫酸、塩酸、プロピオン酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、クエン酸、乳酸、酪酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、フェノール等が挙げられる。

## 【0032】

本発明の好ましい態様においては、本発明による組成物は、重合硬化触媒を含んでなることができる。

好ましい重合硬化触媒の例としては、アルミニ

chloride、1- hydroxy-2- alkyl imidazoline quaternary salt、alkyl iso quinolinium bromide、polymer amine、octadecyl trimethyl ammonium chloride、alkyl trimethyl ammonium chloride、dodecyl trimethyl ammonium chloride、hexadecyl trimethyl ammonium chloride、behenyl trimethyl ammonium chloride、alkyl imidazoline quaternary salt、dialkyl dimethyl ammonium chloride、octadecyl amine acetic acid salt、tetradecyl amine acetic acid salt、alkyl propylene diamine acetic acid salt、di decyl dimethyl ammonium chloride or other cationic surfactant etc.

## 【0030】

composition includes acid with this invention , regarding embodiment where this invention is desirable, it is possible .

With addition of this acid, polarity of surface where composition is applied with this invention increases, hydrophilic maintainability in dark place becomes satisfactory.

You can list nitric acid、sulfuric acid、hydrochloric acid、propanoic acid、acetic acid、maleic acid、adipic acid、fumaric acid、phthalic acid、valeric acid、citric acid、lactic acid、butanoic acid、malic acid、picric acid、formic acid、carbon dioxide、phenol etc as example of acid whose with the this invention addition is possible in composition.

## 【0031】

composition includes hydrolysis catalyst of silane with this invention , regarding embodiment where this invention is desirable, it is possible.

In existence of this catalyst, regarding to application method of the composition with this invention which postscript is done, hydrolysis of silane compound as precursor which you inscribed is promoted.

As example of desirable catalyst, you can list nitric acid、sulfuric acid、hydrochloric acid、propanoic acid、acetic acid、maleic acid、adipic acid、fumaric acid、phthalic acid、valeric acid、citric acid、lactic acid、butanoic acid、malic acid、picric acid、formic acid、carbon dioxide、phenol etc of the pH 2~5.

## 【0032】

composition, including polymerization curing catalyst, becomes with this invention regarding embodiment where this invention is desirable, it is possible.

As example of desirable polymerization curing catalyst, basic

ウムキレート、アルミニウムアセチルアセトナト、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソブトキシド、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウム化合物;テトライソプロピルチタネ-ト、テトラブチルチタネ-トのようなチタン化合物;水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラト、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような塩基性化合物類;n-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビクロウンデセン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシランのようなアミン化合物;錫アセチルアセトナト、ジブチル錫オクチレートのような錫化合物;コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナト、鉄アセチルアセトナトのような含金属化合物類;リン酸、硝酸、フタル酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸のような酸性化合物類などが挙げられる。

## 【0033】

本発明の好ましい態様においては、本発明による組成物は、部材の表面に適用されたとき平滑な表面を形成できるよう、レベリング剤を含んでなることができる。

レベリング剤の添加は、とりわけ大型の物品に本発明による組成物を適用する場合に有利である。

エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、セロソルブ等が好適に利用できる。

## 【0034】

本発明による組成物は、ブリキ容器やライニング金属からなる容器に保管する場合、さらに金属部材上に適用される場合には、弱酸性、中性

compound like titanium compound; lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium methylate, sodium acetate, sodium formate, potassium acetate, formic acid potassium, potassium propionate, tetramethyl ammonium chloride, tetramethyl ammonium hydroxide like aluminum compound; tetraisopropyl titanate, tetrabutyl titanate like aluminum chelate, aluminum acetoacetate, aluminum perchlorate, aluminum chloride, aluminum isobutoxide, aluminum isopropoxide; n-hexyl amine, tributyl amine, diaza ビク wax ンデ plug, ethylenediamine, hexane diamine, diethylenetriamine, tetraethylene pentamine, triethylene tetramine, ethanolamine and the;  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane, the;  $\gamma$ -aminopropyl methyl dimethoxy silane, the;  $\gamma$ -(2- aminoethyl)-aminopropyl trimethoxysilane, the;  $\gamma$ -(2- aminoethyl)-aminopropyl methyl dimethoxy metal-containing compound like tin compound; cobalt octanoate, cobalt acetoacetate, iron acetoacetate like amine compound; tin acetoacetate, dibutyl tin octanoate like silane; You can list acidic compound like phosphoric acid, nitric acid, phthalic acid, p-toluenesulfonic acid, trichloroacetic acid etc.

## 【0033】

composition, when being applied to surface of member, in order to be able to form smooth surface, including leveling agent, becomes with this invention regarding embodiment where this invention is desirable, it is possible.

Addition of leveling agent, when especially composition is applied to the goods of large type with this invention, is profitable.

ethyleneglycol, mono acetone alcohol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, dipropylene Glico - Lu, propylene glycol, tripropylene Glico - it can utilize Lu and 1-ethoxy-2-propanol, 1-butoxy-2-propanol, 1-propoxy-2-propanol, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monoethyl ether, tripropylene Glico - Lu monomethyl ether, diacetone alcohol, cellosolve etcideally.

## 【0034】

As for composition, when it keeps in container which consists of the tinplate container and lining metal, when furthermore it is applied on metal component, it is desirable with this

又は塩基性であるのが好ましい。——

とりわけ上記のように酸が添加された場合には、pH調整剤の添加が好ましい。

【0035】

本発明による組成物は、含まれる固形成分の分散性を向上させ、また保存性を向上させるために、酸又は塩基を適宜含むことができる。

さらに、場合により、顔料、染料、保存安定剤、噴射剤等を添加することが可能である。

【0036】

本発明による組成物は、その表面を親水性又は防曇性として部材の表面に適用され、その後乾燥又は硬化されて薄膜とされる。

また必要に応じてさらに焼成に付される。

【0037】

部材表面に塗膜により形成される表面層の膜厚は、 $0.4\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。

そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。

さらに表面層の膜厚を、 $0.2\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。

そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。

また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。

更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

このような薄膜を形成するためには、本発明による組成物を部材表面に  $0.0001\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$  程度適用するのが好ましく、より好ましくは  $0.0005\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$  程度の範囲である。

【0038】

本発明による組成物の部材表面への適用方法は適宜選択されてよいが、例えばスプレ-コーティング法、ディップコーティング法、フロ-コーティング法、スピンドコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、バ-コーティング法、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

invention to be a weak acidity, neutral or a basic.

Especially as description above when acid is added, addition of pH adjustment medicine is desirable.

[0035]

composition, dispersibility of solid component which is included improving, in addition storage property in order to improve, as needed includes acid or base with this invention, is possible.

Furthermore, from when, pigment, dye, storage stabilizer, propellant etc is added is possible.

[0036]

composition is applied surface by surface of member which you want to make hydrophilicity or antifogging with this invention, after that is dried or is hardened and makes thin film.

In addition according to need furthermore it is attached on calcining.

[0037]

As for film thickness of surface layer which is formed to member surface by the coating, it is desirable to make  $0.4\mu\text{m}$  or less.

So, if it does, clouding is prevented with diffuse reflectance of light to be possible, surface layer substantially becomes transparent.

Furthermore when film thickness of surface layer, is designated as  $0.2\mu\text{m}$  or less, it is more desirable.

So, if it does, coloration of surface layer can be prevented by interference of light.

In addition if surface layer is thin, clarity of thin extent improves.

Furthermore, if film thickness is made thin, abrasion resistance of surface layer improves.

In order to form this kind of thin film, with this invention composition  $0.0001\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$  extent it is desirable in member surface to apply, it is a range of the more preferably  $0.0005\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$  extent.

[0038]

Application method to member surface of composition may be selected appropriately with this invention, but it can utilize for example spray coating method, dip coating method, flow coating method, spin coating method, roll coating method, brush coating, bar coating, sponge coating or other method ideally.

[0039]

表面に適用された後組成物は乾燥又は硬化され、薄膜とされる。

乾燥又は硬化の過程でシリカ前駆体はシリカとなる。

ここで乾燥は自然乾燥又は加熱による乾燥のいずれであってもよく、さらに前駆体がシリカになる限りにおいて紫外線照射等による重合反応を生じさせてもよい。

[0040]

## 【実施例】

エチルシリケート(コルコト社製エチルシリケート 40、溶質濃度 40.2 重量%、比重 1.05)にメタノール、硝酸水溶液を添加し、30 度の温度で 5 時間加水分解させた後、ブルックイト型酸化チタンゾル(固形分濃度 10 重量%、平均粒径 15nm)、セリアゾル(日産化学製 A-1、固形分濃度 20.5 重量%、平均粒径 205nm)及びイソプロピルアルコールを混入し、30 度の温度で 2 時間混合し固形分 3 重量%溶液を作製した。

さらに n-プロピルアルコールで固形分 0.5 重量%に希釈後にフロ-コ-ティング法にてガラス基板上に塗布後室温硬化させて、酸化チタン、シリカ、セリアの重量比の異なる #1 試料~#9 試料を作製した。

各試料の室内照明下における酸化チタンの光励起による親水化/親水維持効果を確認するために 150 度の温度での熱処理及び超音波照射により一旦各試料の水との接触角を上昇させた後、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度  $0.01\text{mW/cm}^2$  及び  $0.001\text{mW/cm}^2$  の紫外線を照射し水との接触角の時間的変化を測定した。

結果を表 1 に示す。

表 1 よりいづれの組成においても、照度  $0.01\text{mW/cm}^2$  及び  $0.001\text{mW/cm}^2$  において光励起による親水化/親水維持効果が確認された。

[0041]

【表 1】

[0039]

After being applied to surface, composition is dried or is hardened, or, makes thin film.

silica precursor becomes silica with process of drying or hardening.

Here drying with natural drying or heating is good with whichever of drying, if furthermore precursor becomes silica, is possible to cause polymerization reaction with such as ultraviolet light illumination in.

[0040]

## [Working Example(s)]

It added methanol, nitric acid aqueous solution to ethyl silicate (Colcoat supplied ethyl silicate 40, solute concentration 40.2 wt%, density 1.05), 5 hours hydrolysis later, brookite type titanium dioxide sol (solid component concentration 10 weight%, average particle diameter 15 nm), the ceria sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make A-1, solid component concentration 20.5 weight%, average particle diameter 205 nm) and mixed isopropyl alcohol with temperature of 30 degrees, 2 hours mixed with temperature of 30 degrees and produced solid component 3 wt% solution.

Furthermore with n-propyl alcohol in solid component 0.5 weight% after diluting with flow coating method room temperature curing after coating fabric doing on glass substrate, weight ratio of the titanium dioxide, silica, ceria it differs, # 1 sample~#9 sample was produced.

With temperature of 150 degrees ultraviolet light of illumination  $0.01\text{ mW/cm}^2$  and  $0.001\text{ mW/cm}^2$  was irradiated to sample surface in order to verify hydrophilicization/hydrophilic maintaining effect with photoexcitation of titanium dioxide in under interior illumination of each sample with thermal processing and the ultrasound irradiation contact angle of water of each sample after rising, with the white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS\* W/18) once and temporal variation of contact angle of water was measured.

Result is shown in Table 1.

From Table 1 regarding whichever composition, hydrophilicization/hydrophilic maintaining effect was verified with photoexcitation in illumination  $0.01\text{ mW/cm}^2$  and  $0.001\text{ mW/cm}^2$ .

[0041]

[Table 1]

試料 No	組成重量比			0.01mW/cm <sup>2</sup> 照射時		0.001mW/cm <sup>2</sup> 照射時	
	チタニア	シリカ	セリア	0 h	165 h	0 h	165 h
# 1	20	2	2	11°	6°	21°	16°
# 2	20	<del>4</del> 2	2	15°	7°	15°	8°
# 3	20	5	2	10°	6°	10°	7°
# 4	20	2	5	13°	9°	23°	17°
# 5	20	4	5	18°	9°	18°	15°
# 6	20	5	5	25°	10°	24°	16°
# 7	20	2	10	16°	12°	21°	13°
# 8	20	4	10	18°	13°	18°	13°
# 9	20	5	10	30°	11°	30°	19°

【0042】

## 【発明の効果】

本発明によれば、室内照明等に含まれる微弱な紫外線照射でも光半導体の光励起による部材表面の親水化/親水維持効果が発揮されるようになる。

[0042]

## [Effects of the Invention]

According to this invention, even with very weak ultraviolet light illumination which is included in the interior illumination etc it reaches point where hydrophilicization/hydrophilic maintenance effect of the member surface is shown with photoexcitation of photosemiconductor.